

# VU Research Portal

## Cavity Ring-Down Optical Extinction Measurements of Atmospheric Molecules

Ityaksov, D.

2009

### **document version**

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

### **citation for published version (APA)**

Ityaksov, D. (2009). *Cavity Ring-Down Optical Extinction Measurements of Atmospheric Molecules*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam].

### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

### **E-mail address:**

[vuresearchportal.ub@vu.nl](mailto:vuresearchportal.ub@vu.nl)

# Samenvatting

De hoeveelheid zonlicht dat het aardoppervlak bereikt is afhankelijk van de mate waarin het door deeltjes in onze atmosfeer wordt verstrooid of geabsorbeerd. Beide processen, verstrooiing en absorptie, zijn frequentie- of golflengtegevoelig, en de totale lichtverzwakking – optische extinctie – is dus voor verschillende kleuren anders.

We ervaren dagelijks de invloed van atmosferische absorptie en verstrooiing op ons leven. De atmosfeer is ondoorzichtig voor een aantal golflengtes: het leven op de Aarde ervaart geen hinder van de harde ultraviolette straling zoals die in de ruimte voorkomt en astronomen moeten voor waarnemingen in het submillimeter gebied gebruik maken van satellieten die zich buiten de dampkring bevinden. Ook de blauwe kleur van de hemel en de rode kleur van de zon tijdens zonsop- of zonsondergang zijn een direct gevolg van de interactie van licht met atmosferische deeltjes: licht met kortere golflengtes (blauw licht) wordt meer verstrooid dan licht met langere golflengtes (rood licht). Dit verschijnsel is al lang bekend, maar werd pas in 1899 verklaard door Lord Rayleigh, die aantoonde dat electromagnetische golven door kleine stofdeeltjes in de lucht worden verstrooid en daarbij een sterke golflengte afhankelijkheid ( $\sim \lambda^{-4}$ ) vertonen.

De verstrooiing van licht aan kleine stofdeeltjes is theoretisch goed onderzocht, maar het is pas sinds kort mogelijk ook experimenteel de optische extinctie a.g.v. Rayleigh verstrooiing te meten. Met gevoelige lasertechnieken kan de frequentieafhankelijke werkzame doorsnede van de lichtverstrooiing voor een specifiek gas daadwerkelijk worden gemeten en het is niet meer nodig om deze waarde af te schatten uit de brekingsindex. Het merendeel van deze experimenten houdt zich bezig met kleuren die met lasers goed toegankelijk zijn, vooral het zichtbare deel van het electromagnetische spectrum. Dit proefschrift richt zich echter ook op het ultraviolette en vacuum ultraviolette bereik, waar extinctie effecten bij gebrek aan geschikte lasersystemen lange tijd niet in detail zijn onderzocht.

Daartoe wordt het licht van een verstembare kleurstoflaser m.b.v. kristallen gemanipuleerd en de resulterende hogere harmonische frequenties dekken met een hoge spectrale zuiverheid het gebied tussen 198 en 270 nm af.

*Cavity ring-down* spectroscopie wordt gebruikt als een gevoelige detectietechniek om de optische extinctie te meten van atmosferische gassen, zoals stikstof ( $\text{N}_2$ ), zuurstof ( $\text{O}_2$ ), koolstofmonoxide ( $\text{CO}$ ), stikstofmonoxide ( $\text{NO}$ ), de broeikasgassen koolstofdioxide ( $\text{CO}_2$ ) en methaan ( $\text{CH}_4$ ), en het zeer stabiele zwavelhexafluoride ( $\text{SF}_6$ ), dat vooral door menselijke factoren in steeds grotere hoeveelheden in de atmosfeer wordt aangetroffen. Een speciale methode, gebaseerd op een continue toenemende druk in een afgesloten cel, de *pressure-ramp* methode, laat zien welk deel van de optische extinctie een gevolg is van absorptie en verstrooiing. De resultaten zijn van belang voor zowel de moleculaire fysica als de atmosferische chemie. De kwantitatieve resultaten, die in dit proefschrift worden gepresenteerd, dienen als uitgangspunt voor stralingsmodellen, die bv. de hoogte afhankelijke concentratie van atmosferische bestanddelen voorspellen. De conclusies zijn verder van belang om fotochemische processen of processen die verantwoordelijk zijn voor de afname van atmosferisch ozon kwantitatief te beschrijven.

Dit proefschrift is als volgt opgebouwd.

*Hoofdstuk 1* is een algemene inleiding en beschrijft de atmosferische relevantie van het onderzoek, evenals de moleculaire fysica die eraan ten grondslag ligt. Het hoofdstuk behandelt de opbouw van onze atmosfeer, de hoogte-afhankelijke variatie van de fysische omstandigheden, de hoeveelheid kortgolvlige zonnestraling waaraan onze atmosfeer wordt blootgesteld en het principe van lichtverstrooiing (door moleculen en grotere deeltjes), evenals lineaire en botsingsgeïnduceerde absorpties.

*Hoofdstuk 2* beschrijft de laseropstelling waarmee verstembare straling in het diepe UV wordt gegenereerd en de gecombineerde *cavity ring-down* en *pressure-ramp* methode waarmee het merendeel van de resultaten is verkregen. De werking van de opstelling wordt besproken aan de hand van optische extinctie metingen van CO tussen 198 en 220 nm bij kamertemperatuur.

*Hoofdstuk 3* behandelt extinctie metingen van  $\text{CO}_2$  bij kamertemperatuur en golflengtes tussen 198 en 270 nm. Het onderzoek laat zien dat tussen 202 en 270 nm de extinctie vooral door Rayleigh verstrooiing wordt bepaald, en dat voor kortere golflengtes ook moleculaire absorpties een rol gaan spelen.

*Hoofdstuk 4* bouwt hierop voort en laat vergelijkbare metingen zien voor  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  en  $\text{SF}_6$  waaruit de absolute waarde van de werkzame doorsnede van de Rayleigh verstrooiing wordt bepaald. Ook hier blijkt moleculaire verstrooiing bij korte golflengtes een belangrijke rol te spelen. Uit de metingen worden waarden afgeleid voor de brekingsindex en de moleculaire polariseerbaarheid en deze worden vergeleken met beschikbare gegevens uit de literatuur.

*Hoofdstuk 5* is een spectroscopische studie en beschrijft *cavity ring-down* metingen aan de elektronische  $\gamma$  overgang ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$ ) van het zwaarste NO-isotoop,  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ . De rovibronische analyse van bijna 400 individuele overgangen resulteert in nauwkeurige moleculaire constanten voor de ( $v=1$ ) en ( $v=2$ ) vibraties in de elektronisch geëxciteerde  $A^2\Sigma^+$  toestand.

Het laatste hoofdstuk, *Hoofdstuk 6*, beschrijft voor verschillende drukken *cavity ring-down* metingen aan botsingsgeïnduceerde overgangen rond 477 en 577 nm in  $\text{O}_2\text{-O}_2$ . De waargenomen absorpties zijn onderzocht als functie van de temperatuur tussen 184 en 294 K. De temperatuur afhankelijkheid van de belangrijkste parameters worden kwalitatief beschreven en vergeleken met in de literatuur voorhanden zijnde data.

